

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087872

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C08J 11/10

(21)Application number : 08-261240

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
KUMAMOTO PREF GOV

(22)Date of filing : 09.09.1996

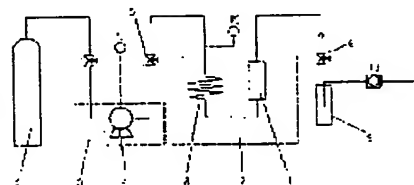
(72)Inventor : SUGATA TAKESHI
NAKANE TAKASHI
SAKO TAKESHI
OTAKE KATSUTO
UENO KATSUHIKO
SATO SHINJI
NAGAOKA SHOJI
NAGATA MASANORI
NAGAYAMA SANPEI
KAMIMURA MAKOTO

(54) METHOD FOR RECOVERING AND REUSING FIBER FROM FIBER-REINFORCED PLASTIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable reinforcing fibers to be separated, recovered, and reused efficiently without damaging the fibers by bringing a fiber-reinforced plastic into contact and reaction with (sub)supercritical water.

SOLUTION: After a fiber-reinforced plastic is charged into a reactor 1 and water supplied from a water cylinder 2 to a water tank 3 is charged into the reactor 1 through a high-pressure pump 4 so that water occupies 1-50vol.% of the reactor 1, valves 5, 6 are closed and the reactor 1 is hermetically sealed. Then, a heat exchanger 8 and the reactor 1 are heated to 320-500° C with a constant temp. bath 7 to bring water in the reactor 1 into a (sub)supercritical state. The reinforced plastic is brought into contact with the water in a (sub) supercritical state and thus is reacted. The reactor 1 is then returned to normal temp. and the valve 6 is opened to separate and recover a gaseous part contg. hydrocarbons, carbon dioxide, nitrogen, etc., through a trap 9.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.12.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3134095

[Date of registration] 01.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The fiber recovery reuse approach from the fiber reinforced plastics which fiber reinforced plastics are made to contact and react with supercritical water or subcritical water within a reactor, dissociate and collect fiber, and are characterized by reusing.

[Claim 2] The fiber recovery reuse approach from the fiber reinforced plastics according to claim 1 characterized by processing fiber reinforced plastics with the reaction temperature of 300–500–degreeC within a reactor.

[Claim 3] The fiber recovery reuse approach from the fiber reinforced plastics according to claim 1 or 2 characterized by making pH of supercritical water or subcritical water into the neutral region of 4–8, and preventing partial hydrolysis of a glass fiber.

[Claim 4] The fiber recovery reuse approach from the fiber reinforced plastics according to claim 1, 2, or 3 characterized by making supercritical water or the subcritical underwater amount of oxygen below into the equivalent which requires an organic macromolecule for oxidizing.

[Claim 5] The fiber recovery reuse approach from the fiber reinforced plastics according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by adding and processing catalysts, such as a carbonic acid hydrogen metal salt which promotes the hydrolysis reaction of the organic macromolecule component of fiber reinforced plastics.

[Claim 6] The fiber recovery reuse approach from the fiber reinforced plastics according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 characterized by refining the front face of the fiber separated and collected.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About scrap wood processing of fiber reinforced plastics, such as fiberglass reinforced plastics which permeates transportation industry and chemistry industry widely, for example, is used for structural materials, such as a vessel and an aircraft, or carbon fiber reinforced plastic, especially, this invention decomposes the giant-molecule component of fiber reinforced plastics to

low-molecular level, and relates to the technique which carries out separation recovery and reuses a strengthening fiber component.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although plastics excellent in the lightweight nature or chemical stability which is not in metallic materials, such as iron and aluminum, is used for all industrial fields and the life field, the fiber reinforced plastics which blended the carbon fiber, the glass fiber, etc. as reinforcing materials are widely used especially for the place which needs reinforcement like the structural material of a small vessel or the aircraft in it.

[0003] Although current and the fiber-reinforced-plastics scrap wood superannuated and discarded are meanwhile also being generated in large quantities, now, such scrap wood is mainly processed by incineration and reclamation.

[0004] Moreover, the approach using the hydrolysis reaction by high temperature steam is also proposed, and the organic macromolecule component of thermoplastics and thermosetting plastic can be once decomposed by this approach.

[0005] Furthermore, these fiber reinforced plastics are ground and there is also an example which it is going to use as a bulking agent to building materials or a plastics subsistence store.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, about reclamation processing, it is becoming difficult to secure a reclaimed ground, and the reclamation of the fiber reinforced plastics which are not decomposed semipermanently itself is regarded as questionable.

[0007] On the other hand, in order for there to be fear of the secondary disaster by generating of a black smoke, harmful gas, or an offensive odor and to heat at the elevated temperature more than about 820-degreeC further, an incinerator is remarkably damaged in processing by incineration, and there is a problem which shortens the life in it.

[0008] Moreover, an organic component cannot remain in fiber in many cases, and use of the hydrolysis reaction by high temperature steam cannot reuse the separated strengthening fiber, such as glass and carbon, as they are.

[0009] Furthermore, possibility that the processing which grinds these fiber reinforced plastics will cause problems, such as carcinogenic [the / with the same dust, such as a glass fiber generated at the time of grinding / as an ASU ** strike], is pointed out, and there is a problem in utilization considerably.

[0010] However, there is no suitable art which solves current and these problems.

[0011] Then, this invention offers the fiber recovery reuse approach from the fiber reinforced plastics which separate efficiently, and can be collected and reused, without moreover damaging the strengthening fiber in fiber-reinforced-plastics scrap wood, without discharging a poisonous decomposition product out of a system.

[0012]

[Means for Solving the Problem] This invention makes fiber reinforced plastics, such as fiberglass reinforced plastics or carbon fiber reinforced plastic, contact and react with supercritical water or subcritical water within a reactor, and from fiber reinforced plastics, it dissociates, and it collects and reuses fiber, such as a glass fiber or a carbon fiber.

[0013]

[Embodiment of the Invention] This invention adds water to fiber reinforced plastics, such as fiberglass reinforced plastics or carbon fiber reinforced plastic, pH of a system is controlled, and by raising temperature, a pressure is also raised, and the subcritical state or the temperature, and the pressure below the critical point (374.4-degreeC, 22.1MPa) make it reach to the supercritical beyond it, and decompose organic giant-molecule components, such as thermoplastics in said fiber-reinforced-plastics scrap wood, or thermosetting plastic, to low-molecular level.

[0014] Since existence of oxygen, such as air, promotes oxidation reaction, existence of oxygen etc. is not necessarily needed in order that the recovery of the inflammable oil for carrying out heat utilization although it is made to complete of which a twist burns decomposition may decrease but a hydrolysis reaction is mainly used in case it decomposes, as for supercritical water or the subcritical underwater amount of oxygen, it is desirable to carry out to below the equivalent that requires an organic macromolecule for oxidizing.

[0015] Moreover, in order to prevent partial hydrolysis of fiber, it is desirable to make pH of supercritical water or subcritical water into the neutral region set to 4-8.

[0016] Furthermore, in the system of reaction of a neutral region, hydrolysis may be promoted using the hydrogen ion produced from the decomposition product of catalysts, such as a carbonic acid hydrogen metal salt which supplies a hydrogen ion, thermosetting resin, etc.

[0017] Reaction temperature can fully be refined by considering as the range of 320-500-degreeC to extent which can reuse the front face of a glass fiber or a carbon fiber. Usually, even if it is the temperature below 300-degreeC, it is possible to decompose the organic macromolecule component of thermoplastics or thermosetting plastic, but since an organic component remains in fiber, it is not

reusable as it is. Moreover, if a temperature up is carried out to the temperature exceeding 500-degreeC, since a glass fiber or the carbon fiber itself will receive the damage on hydrolysis etc. partially, it is not reusable too. Therefore, when dissociating and collecting strengthening fiber components and reusing them, chemical recycle of the glass fiber from fiber-reinforced-plastics scrap wood or a carbon fiber is attained by setting reaction temperature as the range of 320-500-degreeC, and controlling the temperature.

[0018] Drawing 1 is fiber-reinforced-plastics decomposition / recovery system chart by the supercritical water which applied this invention, after it supplies water to a tank 3 from a water cylinder 2 and prepares water to the decomposition tub 1 with high pressure pumping 4 while it puts in fiber reinforced plastics, such as fiberglass reinforced plastics or carbon fiber reinforced plastic, into the decomposition tub 1 used as a reactor, closes bulbs 5 and 6 and carries out full seal of the decomposition tub 1. In this case, as for the amount of the water to add, the filling factor 1 - 50 capacity % extent are suitable to the decomposition tub 1.

[0019] Then, by heating a heat exchanger 8 and the decomposition tub 1 from the outside with a thermostat 7, a temperature up is carried out to the predetermined temperature of 320-500-degreeC, and the water in the decomposition tub 1 is changed into subcritical and a supercritical condition.

[0020] In said process, after hold predetermined time amount and water in subcritical and the supercritical condition, it return to ordinary temperature, a bulb 6 be open, and separation and recovery of the gas part which have hydrocarbons, such as low methane of the boiling point, ethylene, ethane, a propane, or a propylene, a carbon dioxide, nitrogen, etc. be do through a trap 9. Moreover, in ordinary temperature, its separation and recovery of monomers, such as amines, such as alcohols, such as a methanol which is a liquid, ethanol, or propanol, monomethylamine generated from the nitrogen-containing compound of the amine system used as a cross linking agent, ethylamine, or propylamine, styrene which constituted plastics further, and a phthalic acid, a decomposition product, etc. and water are performed. Furthermore, the fiber of the glassiness generated with predetermined reaction temperature or carbonaceous is carried out a ** exception with a suitable filter, and is collected.

[0021] In a decomposition tub, it is divided into the liquid phase and solid phase at least, and an oily part and glass content can be separated and collected completely. As a result of collecting without furthermore taking out a part for a gaseous phase out of a system and gas chromatograph-mass spectrometer's analyzing, it has checked having decomposed into the compound of dozens of kinds of gases.

[0022] Drawing 2 is the scanning electron microscope photograph of intact strengthening fiber and the strengthening fiber after processing, and is drawing 2 . - It is [the intact strengthening fiber shown in (a) and (b), and] drawing 2 . - When the strengthening fiber which processed and collected the fiber reinforced plastics shown in (c) and (d) was compared, there is no difference among both and adhesion of the excessive organic substance was not accepted in these fibrous compounds at all in the result of elemental analysis. Therefore, it was checked that the strengthening fiber collected after processing is fiber refined completely. In addition, the collected strengthening fiber not only can carry out a reuse to the strengthening fiber for building reinforced plastics, but becomes usable to a heat insulator, a sound insulating material, or an adsorbent in addition to it.

[0023] Therefore, in this invention, although it is possible enough to decompose these fiber reinforced plastics to low-molecular level, the compounded ingredient can be equivalent not only to fiber but the ingredient of any gestalten, for example, can be applied also to disassembly of the composite material of an inorganic material or a metal fine-particles ingredient-organic material.

[0024]

[Example]

A pressure is returned to atmospheric pressure, enclosing [a decomposition tub with example 1 bulb is filled up with the water of pH7 50%, and teach fiberglass reinforced plastics, shut a bulb shut a decomposition tub completely, decompress with a vacuum pump, remove air, and] Ar gas continuously. Subsequently, it is left, while the decomposition tub was immersed in the thermostat of 330-degreeC and it had been immersed for 30 minutes by the subcritical state. Then, a decomposition tub is taken out and it returns to ordinary temperature. The bulb was opened, the gaseous-phase sections were collected first, and gas-chromatograph-mass analysis was performed.

[0025] Inside the decomposition tub, it is divided into two phases of a glass fiber, and water and oil, and a glass fiber, and water and oil were separated and collected.

[0026] Having decomposed into the compound of dozens of kinds of gases was checked by the liquid phase and the gaseous phase which were collected. Moreover, there is no adsorption of the excessive organic substance in the obtained glass fiber, and it was checked that it is the glass fiber refined more completely than elemental analysis.

[0027] By the same approach as the case of example 2 example 1, the decomposition tub with a bulb was filled up with water 5.0%, fiberglass reinforced plastics was taught, and the decomposition tub was fastened completely.

[0028] It is left, while the decomposition tub was immersed in the thermostat of 330-degreeC and it had been immersed for 30 minutes by the subcritical state. Then, a decomposition tub is taken out and it returns to ordinary temperature. The bulb was opened, the gaseous-phase sections were collected first, and gas-chromatograph-mass analysis was performed.

[0029] The glass fibers, and the water and oil which had been divided into two phases inside the decomposition tub were separated and collected. Having decomposed into the compound of dozens of kinds of gases was checked by the collected gaseous phase. When the glass fiber to which oil adhered was washed by the tetrahydrofuran, there is no adsorption of the excessive organic substance in the obtained glass fiber, and it was checked that it is the glass fiber completely refined by elemental analysis.

[0030] In the same procedure as three to example 6 example 2, it was made to change to the filling factor, the reaction temperature, and the processing time of the water shown in Table 1, and fiberglass reinforced plastics was processed.

[0031]

[Table 1]

	処理温度	330°C		380°C	
	水充填率	5%	50%	5%	50%
処理時間 (分)	30	C (実施例2)	A (実施例1)	B (実施例5)	A (実施例4)
	60	B (実施例6)	A (実施例3)	—	—

A:純粋なガラス繊維とプラスチックの有機系低分子領域の分解物が多く得られた。

B:純粋なガラス繊維とプラスチックの有機系中～低分子領域の分解物が多く得られた。

C:純粋なガラス繊維とプラスチックの有機系中分子領域の分解物が多く得られた。

[0032] In addition, an example 3 is a subcritical state and processed examples 4-6 in the state of supercritical. Consequently, having decomposed into dozens of kinds of compounds was checked by the liquid phase and the gaseous phase which were collected as well as an example 2. When the glass fiber to which oil adhered was washed by the tetrahydrofuran, there is no adsorption of the excessive organic substance in the obtained glass fiber, and it was checked that it is the glass fiber refined more completely than elemental analysis.

[0033]

[Effect of the Invention]

- (1) Conventionally, it reclaims land as industrial waste, and it can be efficient, and can decompose and the fiber-reinforced-plastics scrap wood currently incinerated can be collected.
- (2) Since a poisonous decomposition product can be collected and refined, without discharging out of a system, it is legally [socially and] useful.
- (3) Since it can refine and collect, without not grinding a glass fiber but discharging out of a system further, it is a safe process to the body or an environment.
- (4) Without damaging an expensive carbon fiber etc., recovery and since it is reusable, economical effectiveness is large.

DESCRIPTION OF DRAWINGS**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is fiber-reinforced-plastics decomposition / recovery system chart for enforcing the approach of this invention.

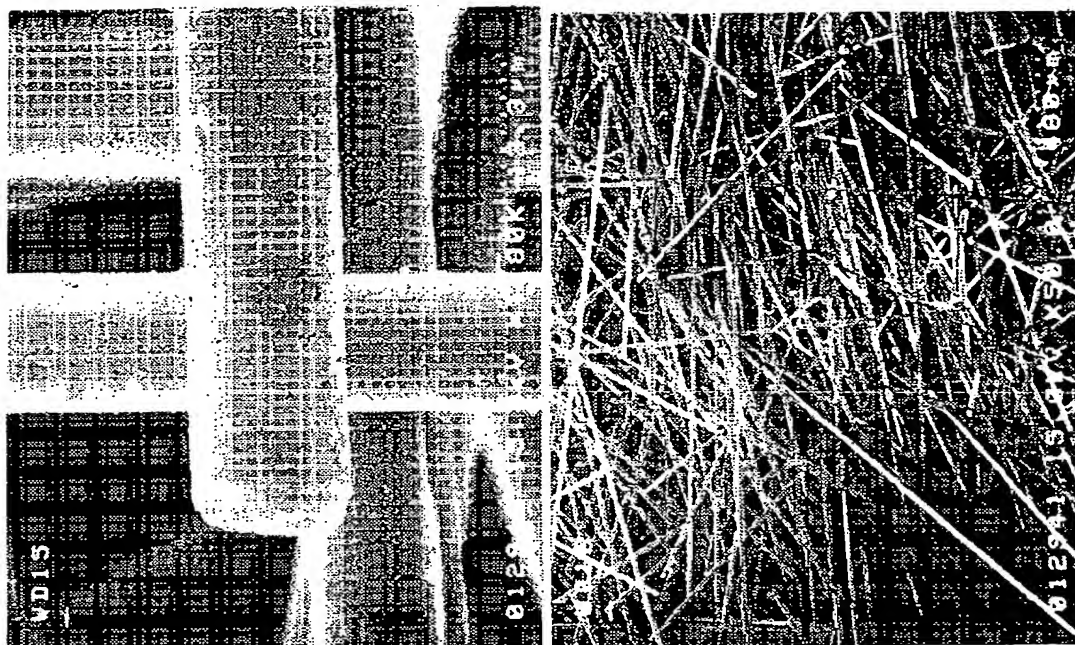
[Drawing 2] It is the scanning electron microscope photograph of intact strengthening fiber and the strengthening fiber after processing, and is [- (d) and (15.0 kVx50.0) are scanning electron microscope photographs in which the strengthening fiber after processing is shown.] drawing 2 . - (a) (15.0kVx1.79K) and drawing 2 - (b) and (15.0 kVx50.0) are intact strengthening fiber and drawing 2 . - They are (c) (15.0kV x1.80K) and drawing 2 .

[Description of Notations]

- 1 Tropholytic Layer
- 2 Water Cylinder
- 3 Tank
- 4 High Pressure Pumping
- 5 Six Bulb
- 7 Thermostat
- 8 Heat Exchanger
- 9 Trap

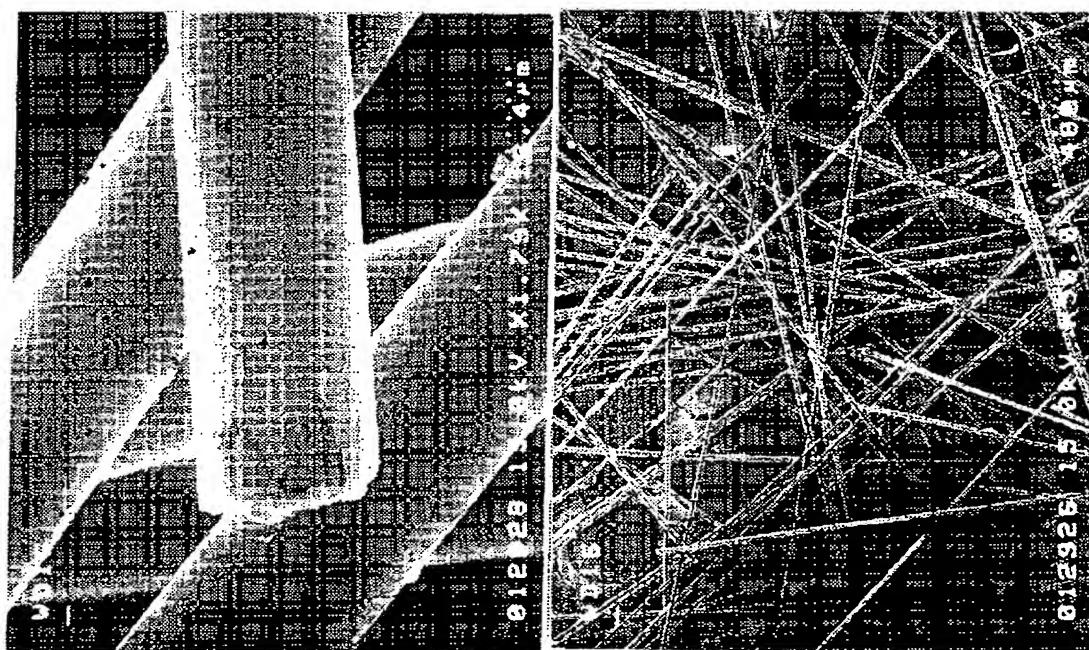
DRAWINGS

図面代用写真



(c)

(d)



(a)

(b)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87872

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 J 11/10

識別記号

F I
C 0 8 J 11/10

審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-261240

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月9日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 小堀 益 (外2名)

(71) 出願人 591202155

熊本県

熊本県熊本市水前寺6丁目18番1号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 小堀 益 (外1名)

(72) 発明者 菅田 孟

茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質

工学工業技術研究所内

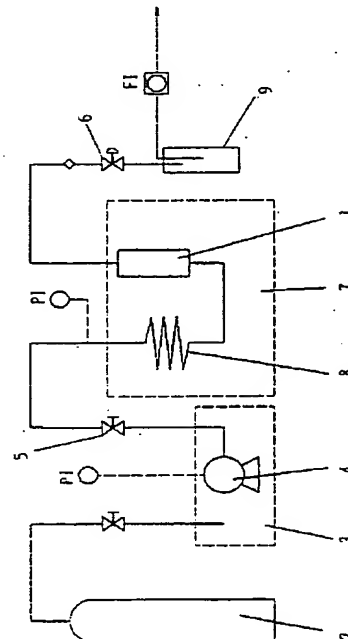
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化プラスチックからの繊維回収再利用方法

(57) 【要約】

【課題】 有毒な分解物を系外に排出することなく、しかも繊維強化プラスチック廃材中の強化繊維を損傷することなくかつ効率よく分離し回収して再利用できる繊維強化プラスチックからの繊維回収再利用方法を提供。

【解決手段】 ガラス繊維強化プラスチック又は炭素繊維強化プラスチック等の繊維強化プラスチックを反応器内で超臨界水又は亜臨界水と接触・反応せしめ、繊維強化プラスチックからガラス繊維又は炭素繊維を分離して回収し、再利用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維強化プラスチックを反応器内で超臨界水又は亜臨界水と接触・反応させ、繊維を分離・回収し、再利用することを特徴とする繊維強化プラスチックからの繊維回収再利用方法。

【請求項2】 反応器内で繊維強化プラスチックを300～500℃の反応温度で処理することを特徴とする請求項1記載の繊維強化プラスチックからの繊維回収再利用方法。

【請求項3】 超臨界水又は亜臨界水のpHを4～8の中性域にしてガラス繊維の部分的な加水分解を防止することを特徴とする請求項1又は2記載の繊維強化プラスチックからの繊維回収再利用方法。

【請求項4】 超臨界水又は亜臨界水中の酸素量を有機高分子を酸化するに要する当量以下にすることを特徴とする請求項1、2又は3記載の繊維強化プラスチックからの繊維回収再利用方法。

【請求項5】 繊維強化プラスチックの有機高分子成分の加水分解反応を促進する炭酸水素金属塩等の触媒を加えて処理することを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の繊維強化プラスチックからの繊維回収再利用方法。

【請求項6】 分離・回収した繊維の表面を精製することを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の繊維強化プラスチックからの繊維回収再利用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、輸送産業、化学産業に広く浸透し、例えば、船舶、航空機等の構造材料に利用されているガラス繊維強化プラスチック又は炭素繊維強化プラスチック等の繊維強化プラスチックの廃材処理に関し、特に、繊維強化プラスチックの高分子成分を低分子レベルまで分解し、強化繊維成分を分離回収して再利用する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】鉄、アルミニウムなどの金属材料にはない、軽量性あるいは化学的安定性に優れているプラスチックは、あらゆる産業分野及び生活分野に利用されているが、その中で、特に、小型船舶や航空機の構造材料等のように強度を必要とするところには、補強材として炭素繊維やガラス繊維などを配合した繊維強化プラスチックが広く用いられている。

【0003】こうした中で、現在、老朽化して、廃棄される繊維強化プラスチック廃材も大量に発生してきているが、現在のところ、これらの廃材は主として、焼却と埋立てとによって処理されている。

【0004】また、高温水蒸気による加水分解反応を利用した処理法も提案されており、この方法で熱可塑性プラスチック及び熱硬化性プラスチックの有機高分子成分を一応分解することができる。

【0005】さらに、これらの繊維強化プラスチックを粉砕し、建材やプラスチック生活用品への充填剤として使用しようとする例もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、埋立て処理に関しては、埋立て地を確保することが難しくなってきたり、かつ半永久的に分解しない繊維強化プラスチックの埋立てそのものも問題視されている。

【0007】一方、焼却による処理には、黒煙、有害ガスあるいは悪臭の発生による二次災害のおそれがあり、さらに約820℃以上の高温で加熱するため、焼却炉を著しく損傷し、その寿命を短くしてしまう問題がある。

【0008】また、高温水蒸気による加水分解反応の利用は、有機成分が繊維中に残存することが多く、分離したガラスや炭素等の強化繊維をそのまま再利用することはできない。

【0009】さらに、これらの繊維強化プラスチックを粉砕する処理は、粉砕時に発生するガラス繊維等の粉塵がアスベストと同様な発がん性等の問題を引き起こす可能性が指摘されており、実用化にはかなり問題がある。

【0010】しかしながら、現在、これらの問題を解決する適切な処理方法がない。

【0011】そこで、本発明は、有毒な分解物を系外に排出することなく、しかも繊維強化プラスチック廃材中の強化繊維を損傷することなくかつ効率よく分離し回収して再利用できる繊維強化プラスチックからの繊維回収再利用方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガラス繊維強化プラスチック又は炭素繊維強化プラスチック等の繊維強化プラスチックを反応器内で超臨界水又は亜臨界水と接触・反応せしめ、繊維強化プラスチックからガラス繊維又は炭素繊維等の繊維を分離して回収し、再利用する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、ガラス繊維強化プラスチック又は炭素繊維強化プラスチック等の繊維強化プラスチックに水を加え、系のpHをコントロールし、温度を上昇させることにより圧力も上昇させて、臨界点(374.4℃、22.1MPa)以下の亜臨界状態又は温度と圧力がそれ以上の超臨界まで到達させて、前記繊維強化プラスチック廃材中の熱可塑性プラスチック又は熱硬化性プラスチック等の有機高分子成分を低分子レベルまで分解する。

【0014】分解する際、空気等の酸素の存在は、酸化反応を促進し、分解をよりはやく完了させるが、熱利用するための可燃性油分の回収率が減少するため、酸素等の存在は必ずしも必要とせず、主に加水分解反応を利用するので、超臨界水又は亜臨界水中の酸素量は有機高分子

子を酸化するに要する当量以下にすることが好ましい。

【0015】また、繊維の部分的な加水分解を防止するため、超臨界水又は亜臨界水のpHを4〜8とした中性域にすることが好ましい。

【0016】さらに、中性域の反応系において、水素イオンを供与する炭酸水素金属塩等のような触媒や熱硬化性樹脂等の分解物から生じる水素イオンを利用して、加水分解を促進してもよい。

【0017】反応温度は、320〜500°Cの範囲とすることにより、ガラス繊維又は炭素繊維の表面を再利用可能な程度まで十分に精製することができる。通常、300°C以下の温度であっても、熱可塑性プラスチック又は熱硬化性プラスチックの有機高分子成分を分解することは可能であるが、有機成分が繊維中に残存するために、そのまま再利用することはできない。また、500°Cを超える温度へ昇温すると、ガラス繊維又は炭素繊維自体が部分的に加水分解等の損傷を受けるため、やはり再利用することができない。したがって、強化繊維成分を分離・回収して再利用する場合、反応温度を320〜500°Cの範囲に設定し、その温度をコントロールすることによって、繊維強化プラスチック廃材からのガラス繊維又は炭素繊維のケミカルリサイクルが可能となる。

【0018】図1は本発明を適用した超臨界水による繊維強化プラスチック分解・回収システム図で、反応器となる分解槽1の中にガラス繊維強化プラスチック又は炭素繊維強化プラスチック等の繊維強化プラスチックを入れるとともに、水シリンダ2から水槽3へ水を供給し、高圧ポンプ4により分解槽1へ水を仕込んだ後、バルブ5、6を閉じて分解槽1を完全密封する。この場合、添加する水の量は分解槽1に対して充填率1〜50容量%程度が適している。

【0019】その後、恒温槽7により熱交換器8及び分解槽1を外側から加熱することにより、320〜500°Cの所定温度まで昇温させ、分解槽1内の水を亜臨界・超臨界状態にする。

【0020】前記工程において、所定の時間、水を亜臨界・超臨界状態に保持した後、常温に戻し、バルブ6を開け、沸点の低いメタン、エチレン、エタン、プロパンあるいはプロピレン等の炭化水素、二酸化炭素、窒素等を有する気体部分をトラップ9を通して分離・回収する。また、常温では、液体であるメタノール、エタノールあるいはプロパノール等のアルコール類、架橋剤として用いられるアミン系の含窒素化合物から生成するメチルアミン、エチルアミンあるいはプロピルアミン等のアミン類、さらにはプラスチックを構成していたスチレンやフタル酸等のモノマー類及びその分解物等と水の分離・回収を行う。さらに、所定の反応温度で生成するガラス質又は炭素質の繊維を適当なフィルターによりろ別し、回収する。

【0021】分解槽の中では、少なくとも液相と固相とに分かれ、油状分とガラス繊維分とを完全に分離・回収できる。さらに気相分を系外に出さずに回収し、ガスクロマトグラフィー質量分析計により分析した結果、数十種類の気体の化合物に分解していることが確認できた。

【0022】図2は未使用の強化繊維と処理後の強化繊維の走査型電子顕微鏡写真で、図2-(a)及び(b)に示す未使用の強化繊維と、図2-(c)及び(d)に示す繊維強化プラスチックを処理して回収した強化繊維を比較すると、両者の間には差異がなく、元素分析の結果ではこれらの繊維状化合物には余分な有機物の付着は全く認められなかった。したがって、処理後に回収された強化繊維は、完全に精製された繊維であることが確認された。なお、回収された強化繊維は強化プラスチックを構築するための強化繊維に再使用できるだけでなく、それ以外に断熱材、防音材あるいは吸着剤等への使用が可能となる。

【0023】したがって、本発明においては、これら繊維強化プラスチックを低分子レベルまで分解することが十分可能であるが、複合した材料は、繊維のみでなく、どのような形態の材料にも対応でき、例えば、無機材料又は金属粉末材料-有機材料の複合材料の分解にも応用可能である。

【0024】

【実施例】

実施例1

バルブ付きの分解槽にpH7の水を50%充填し、ガラス繊維強化プラスチックを仕込み、バルブを閉めて分解槽を完全に閉め、真空ポンプにより減圧して空気を除去し、続いてArガスを封入しながら圧力を大気圧に戻す。次いで、330°Cの恒温槽に分解槽を浸漬し、亜臨界状態で30分間浸漬したまま放置する。その後、分解槽を取り出し、常温に戻す。バルブを開け、はじめに気相部を回収し、ガスクロマトグラフィー質量分析を行った。

【0025】分解槽の内部ではガラス繊維、水・油状物質の2相に分かれており、ガラス繊維、水・油状物質を分離・回収した。

【0026】回収した液相及び気相には数十種類の気体の化合物に分解していることが確認された。また、得られたガラス繊維には余分な有機物の吸着がなく、元素分析より完全に精製されたガラス繊維であることが確認された。

【0027】実施例2

実施例1の場合と同様な方法で、バルブ付きの分解槽に水を5.0%充填し、ガラス繊維強化プラスチックを仕込み、分解槽を完全に締めた。

【0028】330°Cの恒温槽に分解槽を浸漬し、亜臨界状態で30分間浸漬したまま放置する。その後、分解槽を取り出し、常温に戻す。バルブを開け、はじめに

気相部を回収し、ガスクロマトグラフ質量分析を行った。

【0029】分解槽の内部で2相に分かれていたガラス繊維、水・油状物質を分離・回収した。回収された気相には数十種類の気体の化合物に分解していることが確認された。油状物質が付着したガラス繊維をテトラヒドロフランで洗浄したところ、得られたガラス繊維には余分な有機物の吸着がなく、元素分析により完全に精製され

たガラス繊維であることが確認された。

【0030】実施例3～6

実施例2と同じ手順で、表1に示す水の充填率、反応温度及び処理時間に変化させてガラス繊維強化プラスチックを処理した。

【0031】

【表1】

	処理温度	330°C		380°C	
	水充填率	5%	50%	5%	50%
処理時間 (分)	30	C (実施例2)	A (実施例1)	B (実施例5)	A (実施例4)
	60	B (実施例6)	A (実施例3)	—	—

A:純粋なガラス繊維とプラスチックの有機系低分子領域の分解物が多く得られた。

B:純粋なガラス繊維とプラスチックの有機系中～低分子領域の分解物が多く得られた。

C:純粋なガラス繊維とプラスチックの有機系中分子領域の分解物が多く得られた。

【0032】なお、実施例3は亜臨界状態で、実施例4～6は超臨界状態で処理した。その結果、実施例2と同じく、回収された液相及び気相には数十種類の化合物に分解していることが確認された。油状物質が付着したガラス繊維をテトラヒドロフランで洗浄したところ、得られたガラス繊維には余分な有機物の吸着がなく、元素分析より完全に精製されたガラス繊維であることが確認された。

【0033】

【発明の効果】

(1) 従来、産業廃棄物として埋立て、焼却されていた繊維強化プラスチック廃材を効率よく、分解し、回収することができる。

(2) 有毒な分解物を系外に排出せずに、回収・精製できるため、社会的・法的にも有用である。

(3) ガラス繊維を粉碎せず、さらに系外に排出せずに精製・回収できるため、人体や環境に対して安全なプロセスである。

(4) 高価な炭素繊維等を損傷させることなく、回収・再利用できるため、経済的な効果大きい。

【図面の簡単な説明】

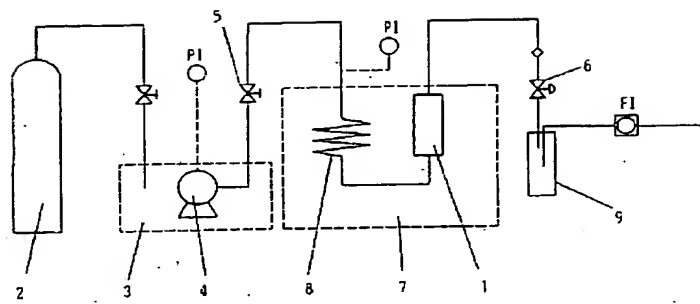
【図1】 本発明の方法を実施するための繊維強化プラスチック分解・回収システム図である。

【図2】 未使用の強化繊維と処理後の強化繊維の走査型電子顕微鏡写真で、図2-(a) (15.0kV×1.79K)及び図2-(b) (15.0kV×50.0)は未使用の強化繊維、図2-(c) (15.0kV×1.80K)及び図2-(d) (15.0kV×50.0)は処理後の強化繊維を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【符号の説明】

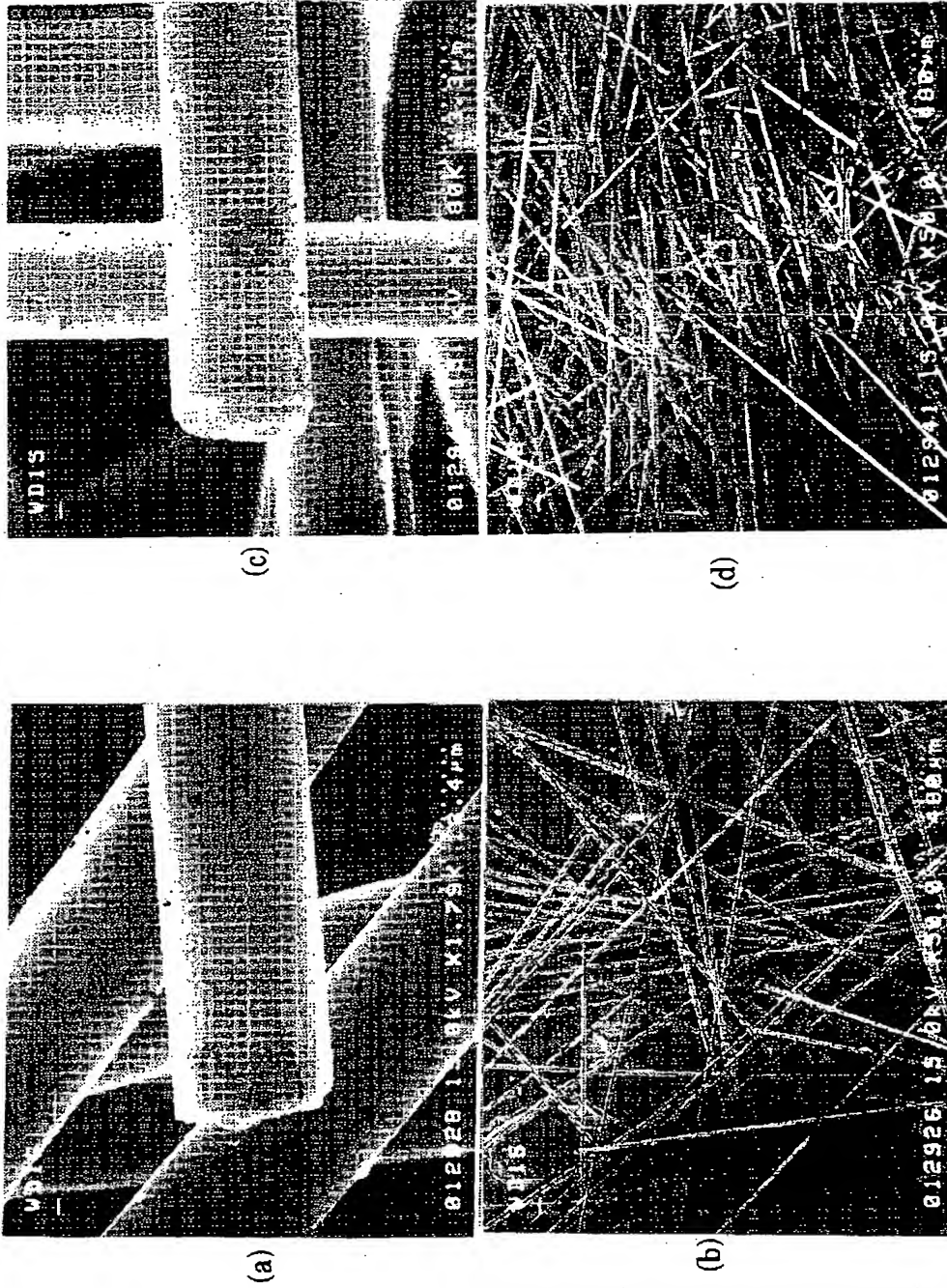
- 1 分解層
- 2 水シリンダ
- 3 水槽
- 4 高圧ポンプ
- 5, 6 バルブ
- 7 恒温槽
- 8 熱交換器
- 9 トラップ

【図1】



【図2】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 中根 堯
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質
工学工業技術研究所内

(72)発明者 佐古 猛
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質
工学工業技術研究所内

(72)発明者 大竹 勝人
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質
工学工業技術研究所内

(72)発明者 上野 勝彦
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質
工学工業技術研究所内

(72)発明者 佐藤 眞士
茨城県つくば市東1-1 工業技術院物質
工学工業技術研究所内

(72)発明者 永岡 昭二
熊本県熊本市東町3-11-38 熊本県工業
技術センター内

(72)発明者 永田 正典
熊本県熊本市東町3-11-38 熊本県工業
技術センター内

(72)発明者 永山 賛平
熊本県熊本市東町3-11-38 熊本県工業
技術センター内

(72)発明者 上村 誠
熊本県熊本市東町3-11-38 熊本県工業
技術センター内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.